Die Gleichgewichte $Fe + CoO \rightleftarrows FeO + Co$ und $Fe + NiO \rightleftarrows FeO + Ni$ im Schmelzfluß unter Berücksichtigung der Sauerstoffgehalte in der Metallphase

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Paul Pickhart

aus Frankfurt a. M.

Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen

1. Gutachter: Professor Dr. J a n d e r.

2. Gutachter: Professor Dr. N a c k e n.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. II. 39.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Die Fragen des Zusammenhanges zwischen Metall und Schlacke bei metallurgischen Prozessen gehören zu den ältesten Problemen unserer Technik. Die Vorgänge im Hochofen mit seiner Metallphase und der darüber befindlichen Schlacke und den Daten der Verteilung in solchen Schmelzen waren den Technikern schon lange bekannt. Aber eine wissenschaftliche Auswertung dieser komplizierten Gleichgewichte konnte kaum vorgenommen werden. Erst in neuerer Zeit wurden einerseits von Körber[1]) im Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung derartige Gleichgewichte im einzelnen, andererseits von Schenk[2]) im chemischen Laboratorium von Krupp die Gleichgewichte der Industrie näher untersucht. Um Gesetzmäßigkeiten aus diesen Reaktionen abzuleiten, ist es notwendig, daß man zunächst zur Untersuchung die einfachsten Reaktionen wählt und später den Einfluß weiterer Reaktionspartner schrittweise in den Kreis der Untersuchungen einbezieht.

Die Schmelzgewichte zwischen Metallen und ihren Schlacken sind heterogen. An dem Beispiel des Gleichgewichtes $Fe + CoO \rightleftharpoons FeO + Co$ soll dies ausgeführt werden. Die untere Phase besteht aus flüssigem Metall und darüber befindet sich die flüssige Schlacke, bestehend aus den Oxyden. Nun lösen sich sowohl FeO und CoO ein wenig in der Metallphase, als auch Fe und Co in der Schlackenphase. Für diese beiden Phasen wendet man zunächst das Massenwirkungsgesetz an und erhält

---

[1]) Körber, Mitteilungen aus dem K. W. I. für Eisenforschung zu Düsseldorf; Stahl und Eisen; Zeitschrift für das deutsche Eisenhüttenwesen.

[2]) Schenk, Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse. (Berlin: J. Springer 1934).

1. $$\frac{[Fe]\ [CoO]}{[Co]\ [FeO]} = K_{\text{Metall}} \quad \text{und} \quad \frac{(Fe)\ (CoO)}{(Co)\ (FeO)} = K_{\text{Oxyd}}$$

wobei die eckigen Klammern immer die Konzentration in der Metallphase und die runden die in der Schlacke bedeuten. Der Oxydgehalt des Metalls steht in einem bestimmten Zusammenhang zur Schlacke und zwar ist zunächst zu erwarten, daß nach dem Nernstschen Verteilungssatz gilt:

2. $$\frac{[Co]}{(Co)} = L_{Co}, \quad \frac{[Fe]}{(Fe)} = L_{Fe}, \quad \frac{[CoO]}{(CoO)} = L_{CoO} \quad \text{und} \quad \frac{[FeO]}{(FeO)} = L_{FeO}.$$

Dabei ist L der Verteilungskoeffizient des jeweiligen Stoffes. Durch Zusammenfassung der Gleichungen 1 und 2 erhält man dann:

$$\frac{[Fe]\ (CoO)}{[Co]\ (FeO)} = K_{\text{Metall}} \quad \frac{L\ FeO}{L\ CoO} = K_{\text{Oxyd}} \quad \frac{L\ Fe}{L\ Co} = K_{\text{heterogen}} = K_{h.}$$

Das ideale Massenwirkungsgesetz im Verein mit dem Nernst'schen Verteilungssatz stimmt in erster Annäherung. Dies konnten Körber und Oelsen[3]) bei den beiden Gleichgewichten $Pb + Sn\,Cl_2 \rightleftharpoons Pb\,Cl_2 + Sn$ und $Pb + Cd\,Cl_2 \rightleftharpoons Pb\,Cl_2 + Cd$ beweisen. Dasselbe fanden zur Straßen[4]) bei dem System $Fe + Ni\,SiO_3 \rightleftharpoons Fe\,SiO_3 + Ni$, Krings und Schackmann[5]) bei dem System $Fe + MnO \rightleftharpoons FeO + Mn$, W. Jander und Senf[6]) bei den Systemen $Fe + NiO \rightleftharpoons FeO + Ni$, Fe + Ni-Silikat $\rightleftharpoons$ Ni + Fe-Silikat und FeS + Ni-Silikat $\rightleftharpoons$ NiS + Fe-Silikat und W. Jander und Krieger[7]) bei den Systemen $Fe + CoO \rightleftharpoons FeO + Co$ und $Ni + CoO \rightleftharpoons NiO + Co$.

Das Gleichgewicht $Pb\,Cl_2 + Sn \rightleftharpoons Sn\,Cl_2 + Pb$ wurde von W. Jander und Striebich[8]) erneut untersucht und dabei festgestellt, daß es dem idealen Massenwirkungsgesetz nicht gehorcht. Schon

---

[3]) Körber und Oelsen, Mitt. des K. W. I. für Eisenforschung 14 (1932) 119. Z. Elektrochem. 38 (1932) 557.

[4]) zur Straßen, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930) 209, 200 (1931) 46.

[5]) Krings u. Schackmann, Z. anorg. u. allg. Chem. 202 (1931) 99.

[6]) W. Jander u. Senf, Z. anorg. u. allg. Chem. 217 (1934) 48.

[7]) Z. anorg. u. allg. Chem. 232 (1937) 39.

[8]) Z. f. Elektrochem. 43 (1937) 193.

Lorenz[9]) hatte bei dem letztgenannten System sowie bei anderen Umsetzungen zwischen Metallen und ihren Halogeniden gefunden, daß erhebliche Abweichungen vom idealen Massenwirkungsgesetz auftreten und stellte nach diesen Versuchsergebnissen sein neues M.W.G. auf.

Andererseits zeigt sich aber auch, daß die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts, die durch die Gleichung von Arrhenius

$$K_h = C\, e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Tabelle 1.

Die Reaktionswärmen u. die Differenz der Bildungswärmen.

Heterog. Reaktion	Q_1 in Kcal	Q_2 in Kcal	Temp.-Bereich in ° C	Beobachter
1. Mn + FeO ⇌ MnO + Fe	32,2 ± 1,1	28,5	1520—1900	Körber und Oelsen[10])
		33,2	1550—1650	Krings und Schackmann[11])
2. Pb + $SnCl_2$ ⇌ $PbCl_2$ + Sn	3,1 — 4,9	4,5—7	500—600	Lorenz und Schulz[12])
3. 2Tl + $PbCl_2$ ⇌ $2TlCl_2$ + Pb	11,5 — 14,5	9—12	500—700	Lorenz und Schmidt[13])
4. Fe + NiO ⇌ Ni + FeO	5,3	35	1560—1790	Jander und Senf[14])
5. Fe + Ni-Silik. ⇌ Fe-Silik. + Ni	5 ± 3	29	1450—1660	„
6. FeS + Ni-Silik. ⇌ Fe-Silik. + NiS	12,1	12	1250—1600	„
7. Fe + CoO ⇌ Co + FeO	6,6	19	1600—1660	Jander und Krieger[15])
8. Ni + CoO ⇌ Co + NiO	0	16,7	1750—1900	„

[9]) R. Lorenz, das Gesetz der chemischen Massenwirkung, Leipzig 1927.
[10]) Stahl u. Eisen 52 (1932) 133.
[11]) Z. anorg. u. allg. Chem. 202 (1931) 99 206.
[12]) Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928) 320.
[13]) Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930) 129.
[14]) Z. anorg. u. allg. Chem. 210 (1933) 316 217 (1934) 48.
[15]) Z. anorg. u. allg. Chem. 232 (1937) 39.

wiedergegeben wird, zum Teil wesentlich größer ist, als sich aus den thermochemischen Daten erwarten läßt.

Hierüber liegen schon eine Reihe von Arbeiten vor, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Q_1 ist die Wärmetönung, die aus den thermochemisch gefundenen Bildungswärmen der Reaktionspartner bestimmt ist, und Q_2 diejenige, welche aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts berechnet ist. Bei einem Teil stimmen Q_1 und Q_2 miteinander in erster Annäherung überein, aber bei einem anderen Teil treten große Unterschiede auf. Dies beruht wahrscheinlich auf der Nichtberücksichtigung von $L = \frac{[MeO)}{(Meo)}$. Schon hieraus sieht man, daß die Verhältnisse wesentlich komplizierter liegen, als man früher annahm, und daß das Verteilungsgleichgewicht $\frac{[MeO]}{(MeO)}$ eine sehr wichtige Rolle spielt. Das Gleiche stellt man auch bei folgender Überlegung fest: Man müßte theoretisch ein Gleichgewicht aus zwei anderen berechnen können. So müßte sich z. B. aus dem Eisen-Nickeloxyd- und Eisen-Cobaltoxyd-Gleichgewicht das von Nickel-Cobaltoxyd ergeben; denn es ist:

$$\frac{[Fe]}{[Ni]}\,\frac{(NiO)}{(FeO)} = K_{h_1}$$

$$\frac{[Fe]}{[Co]}\,\frac{(CoO)}{(FeO)} = K_{h_3}$$

$$\frac{[Ni]}{[Co]}\,\frac{(CoO)}{(NiO)} = \frac{K_{h_2}}{K_{h_1}} = K_{h_3}$$

Wie Krieger nun aber feststellte, geht eine solche Berechnung nur in aller erster Annäherung und was wichtig ist, ändert sich das berechnete Gleichgewicht mit der Temperatur umgekehrt wie das gefundene. Daraus ist zu entnehmen, daß noch irgendwelche Faktoren vorhanden sein müssen, die für die Metall-Schlackengleichgewichte von ausschlaggebender Bedeutung sind. Einer dieser Faktoren ist die Verteilung der Oxyde zwischen Metallbad und Schlacke. Deshalb habe ich es versucht zwei Systeme, die mir als recht geeignet von diesem Gesichtspunkt aus erschienen, genauer zu untersuchen und zwar:

$$Fe + CoO \rightleftharpoons FeO + Co.$$
$$Fe + NiO \rightleftharpoons FeO + Ni.$$

Diese Gleichgewichte zwischen Eisen und Cobalt, sowie zwischen Eisen und Nickel waren bereits öfters der Gegenstand eingehender Untersuchungen[16]). In der vorliegenden Arbeit sollen weniger die bereits vorliegenden Ergebnisse nachgeprüft werden, als vielmehr der Sauerstoffgehalt in der Metallphase in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren genauer untersucht werden. Auch hierüber liegen schon einige Untersuchungen vor. So fand Körber[17]) im System Eisenmangansilikta, geschmolzen im Sandtiegel, eine Gerade, wenn er die [O]-Gewichtsprozente in der Metallphase gegen die Gewichtsprozente FeO in der Schlacke auftrug, und der Verteilungskoeffizient $\frac{[O]}{(FeO)}$ betrug bei 1600° 0,0021. Von Krieger wurden wenige Sauerstoffbestimmungen rein qualitativ bei dem System Fe-CoO und Ni-CoO ausgeführt, aus welchen aber schon hervorgeht, dass der Sauerstoffgehalt in der Metallphase nicht dem Nernst'schen Verteilungssatz gehorcht. Zu demselben Ergebnis gelangte Bardenheuer bei dem Gleichgewicht Fe + Ni-Silikat ⇌

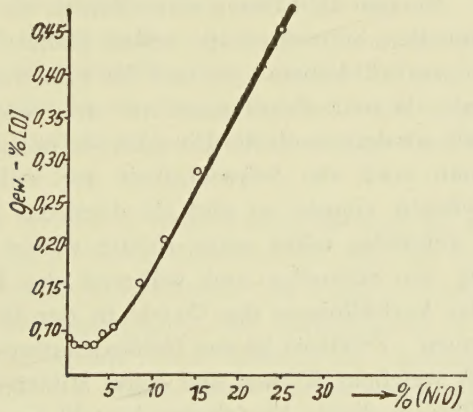


Abb. 1

16) H. z. Straßen, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930) u. 200 (1931). W. Jander und Senf, Z. anorg. u. allg. Chem. 217 (1934). P. Bardenheuer und Brauns, Mitt. K. W. I. für Eisenforschung 17 (1935) Lief. 9. W. Jander und Krieger, Z. anorg. u. allg. Chem. 232 (1937).

17) Mitt. des K. W. I. für Eisenforschung Band 18 Lief. 8.

Fe-Silikat + Ni. Trägt man nämlich die Sauerstoffgehalte im Metall in Abhängigkeit vom (NiO), wobei (NiO) + (FeO) = 100 gesetzt wurde, auf, so erhält man entgegen der Theorie keine Gerade, sondern eine nach unten stark gebogene Kurve mit einem Minimum. (Abb. 1).

Wie man allgemein erkennt, gibt es noch eine große Anzahl von Unklarheiten. Ehe diese nicht einwandfrei entfernt sind, kann man nicht an die Aufstellung einer verfeinerten Theorie der Metall-Schlacken-Gleichgewichte denken. Und um neues Tatsachenmaterial zu schaffen, das dieser später einmal dienen kann, habe ich die nachstehende Untersuchung über den Sauerstoffgehalt der Metallphase in Abhängigkeit verschiedener Faktoren angestellt.

Die Methoden der Sauerstoffbestimmung im Metall.

Drei verschiedene Verfahren zur Sauerstoffbestimmung sind bekannt. Erstens die Bestimmung der Oxyde auf rückstandsanalytischem Wege. In einer Br-Lösung sind nämlich die hier in Frage kommenden unedlen Schwermetalle selbst löslich, während die Oxyde ungelöst zurückbleiben. An und für sich wäre dieses Verfahren das beste, da man damit nicht nur den Gesamtsauerstoffgehalt im Metall, sondern auch die Einzeloxyde bestimmen könnte. Aber wenn man auch die Schwierigkeit der mikrochemischen Analyse überwinden könnte, so gibt sie doch das Verhalten der Oxyde in der Schmelze selbst nicht richtig wieder; da während der Abkühlung der Schmelze und während des Kristallisierens Änderungen des Verhältnisses der Oxyde in der Metallphase vor sich gehen können. Zweitens ist das Heißextraktionsverfahren anzuführen, nach welchem Körber und seine Mitarbeiter gearbeitet haben. Das Prinzip dieses Verfahrens besteht in der Reduktion der vorliegenden Oxyde mit Kohlenstoff im Schmelzfluß in einer Hochvakuumapparatur und der nachfolgenden gasanalytischen Bestimmung des gebildeten CO und CO_2. Enthält das Metall sehr wenig Sauerstoff und steht außerdem nur wenig Metall zur Analyse zur Verfügung, so wird die Gasanalyse von den sehr kleinen Volumen CO und CO_2 sehr schwierig.

Das dritte Verfahren ist das Wasserstoffreduktionsverfahren. Es wurde zuerst von R. Scherer und P. Oberhoffer[18]) beschrieben. Das zu analysierende Metall wird unter Zusatz von Antimon-Metall bei 1200° geschmolzen, und die in ihm enthaltenen Oxyde durch Wasserstoff reduziert. Das entstandene Wasser wurde gravimetrisch bestimmt. W. Jander und Krieger[19]) änderten diese Apparatur insofern ab, als sie das entstehende Wasser im Dampfzustand durch Druckmessungen bestimmten.

Von diesen drei Verfahren erschien mir für meine Zwecke das Wasserstoffreduktionsverfahren als das günstigste. Erstens weil mir zur Sauerstoffbestimmung durchschnittlich nur zwei bis drei gr. Metall zur Verfügung standen, und weil es zweitens in etwa zwei Stunden eine Bestimmung auszuführen erlaubt. Außerdem lagen in den beiden von mir untersuchten Systemen keine durch Wasserstoff unreduzierbaren Oxyde vor. Zur Erfassung von Cr_2O_3 z. B. wäre diese Methode unbrauchbar. Und schließlich arbeitete ich bei Abwesenheit von Kohlenstoff, durch den unter Bildung von CO Sauerstoffverluste eintreten können. Die Methode hat aber wie bereits erwähnt gegenüber dem Heißextraktionsverfahren den großen Vorteil, daß man die bei sehr kleinen Gasmengen schwierige Gasanalyse eines Gemisches von CO und CO_2 vermeidet und statt dessen nur eine einzige Druckablesung zur Bestimmung braucht.

Die Apparatur, welche in Abb. 2 aufgezeichnet ist, gestattet Wassermengen bis zu 0,005 mg festzustellen, was bei Einwaagen von 3 g Metall einem Sauerstoffgehalt von 0,00015% entspricht. Zur Nachprüfung der Genauigkeit der Meßmethode wurde der bekannte Sauerstoffgehalt einer Eisenprobe bestimmt, die uns freundlicherweise von Herrn Prof. Körber zur Verfügung gestellt worden war, und welche nach dem Heißextraktionsverfahren 0,023% Sauerstoff ergeben hatte. Ich fand bei einer Einwaage von 1 g Metall 0,021—0,022% Sauerstoff.

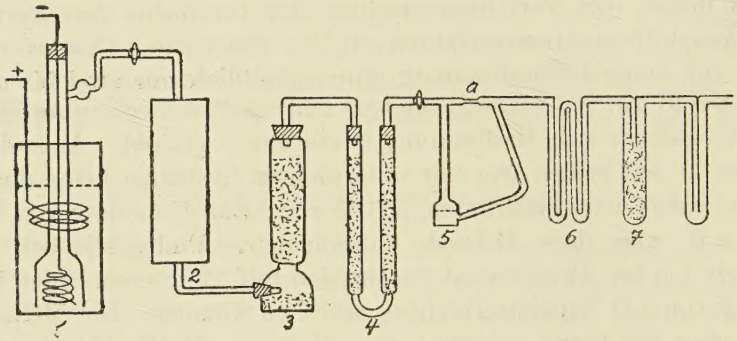
---

18) R. Scherer u. P. Oberhoffer, Stahl und Eisen 45 (1925) 1955.

19) W. Jander u. Krieger, Z. anorg. u. allg. Chem. 232 (1937) 39.

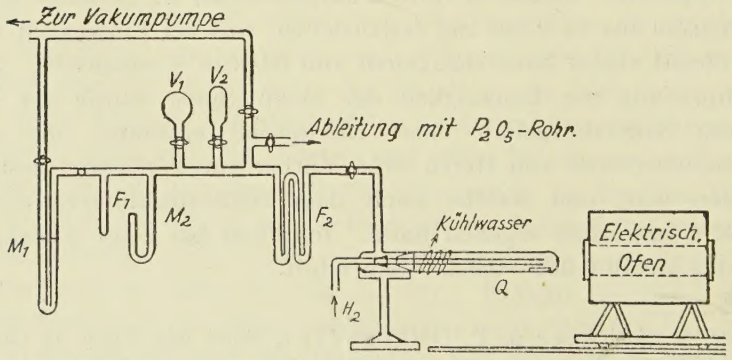
Der Gang einer Sauerstoffbestimmung ist kurz folgender. 1 g des vorliegenden Metalls wird genau eingewogen und mit 1 g reinstem Antimon, welches vorher im Wasserstoffstrom umgeschmolzen und dessen eigener [O]-Gehalt vorher bestimmt war, in ein Quarzschiffchen gebracht, welches in das Reaktionsrohr aus Quarz Q eingeführt wird. Sodann wird die Apparatur evakuiert und darauf

Abb. 2. Apparatur zur Darstellung von reinem Wasserstoff.



1 = KOH-Elektrolyseur. 2 = Ofen mit Pt-Quarz bei 400°. 3 = Trockenturm unten $CaCl_2$, oben KOH. 4 = U-Rohr mit P_2O_5. 5 = Strömungsmesser, bei a Kapillare. 6 = Wasserfalle gekühlt mit flüssiger Luft. 7 = Falle mit Aktivkohle gek. mit flüss. Luft.

Meßapparatur.



M_1 = Paraffinölmanometer. F_1 und F_2 = Fallen. M_2 = Hg-Manometer. V_1 und V_2 = Hilfsvolumina. Q = Quarzrohr mit Schiffchen.

wird eine halbe Stunde lang bei 450° reiner Wasserstoff aus dem Elektrolyseur 1 darüber geleitet, um den Oberflächensauerstoff zu reduzieren. Danach wird wieder evakuiert und das Quarzrohr auf eine Temperatur von 1200° gebracht. Jetzt wird wieder eine halbe Stunde Wasserstoff durchströmen lassen, und das entstehende Wasser in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle F_2 kondensiert. Nach Beendigung der Reaktion wird wiederum evakuiert, und das Wasser nach Falle F_1 übergetrieben. In der Meßapparatur wird es dann im Dampfzustand mit dem Paraffinölmanometer M_1 gemessen.

Analysenmethode.

Als Ausgangsmaterialien benutzte ich:
Fe, reduziert (Kahlbaum); Co, reinst Ni-frei (Merck); Ni, chemisch rein Cobaltfrei (Riedel de Haen); FeO aus Fe-Oxalat (Kahlbaum); CoO reinst p. a. (Merck); Ni_2O_3[20]) p. a. (Merck) SiO_2 gewaschen und geglüht (Merck).

Im System Fe-Co wurde in der Metallphase Fe durch Urotropin vom Co abgetrennt[21]) und nach Reduktion im Cd-Reduktor mit K MnO_4 titriert. Co wurde teils elektrolsytisch abgeschieden, teils mit α-Nitrose-β-Naphthol[22]) gefällt und gewogen.

Die Schlacken wurden mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, und das Eisen ebenfalls mit Urotropin vom Kobalt abgetrennt. In einigen Proben wurde außerdem das aus dem Tiegelmaterial stammende Magnesiumoxyd mit Phosphatlösung bestimmt. Um das aus dem Tiegelmaterial stammende Aluminiumoxyd zu ermitteln, titrierte ich das Eisen in einer besonderen Probe und berechnete das Al_2O_3 aus der Differenz der Oxyde $Fe_2O_3 + Al_2O_3$.
Im System Fe-Ni wurde Fe mit Urotropin-Salzsäure-Lösung[23]) (40 g Hexamethylentetramin wurden in 100 ccm H_2O gelöst und

---

[20]) Nickeloxyd mit einem Gehalt von 68,5% Nickel wurde vor der Verwendung bei 1000° geglüht, da sonst beim Anheizen im Ofen heftige Gasentwicklung eintrat, die zu Verlusten der Einwaage führte. Der Gehalt an Nickel betrug nach dem Glühen 76,8%.
[21]) P. Ray, Z. anorg. u. allg. Chem. 169 (1928) 99.
[22]) F. Feigl, Z. analytische Chem. 90 (1932) 15.
[23]) G. Charlot, Bull. soc. chim. France (5) 4 (37).

mit 11 ccm konz. HCl versetzt) abgetrennt. Im Filtrat wurde Ni entweder mit Glyoxim gefällt oder elektrolytisch abgeschieden.

Arbeitsmethode.

Für die Versuche wurden teilweise kleine Tiegel[24]) aus MgO oder Al_2O_3 (Durchmesser 2,5 cm, Höhe 4 cm) benutzt, da die Al_2O_3-Röhrentiegel längere Schmelzdauer als 10 Min. meistens nicht aushielten. Röhrentiegel aus MgO werden bis jetzt von der Industrie noch nicht angefertigt. Im kieselsäurefreien System verwandte ich die MgO-Tiegel, während ich bei kieselsäurehaltigen Schmelzen Al_2O_3-Tiegel benutzte, da sie den Einwirkungen der Schlacken besser standhielten. Im Laufe der Arbeit ging ich dann wieder zu Al_2O_3-Röhrentiegeln (Durchmesser 1,4 cm, Höhe 19 cm) über, da sie sich aus einem später zu erwähnenden Grund für die Ausführung der Schmelzen besser eigneten.

Für die einzelnen Proben wurden jedesmal eine Menge von 10 g eingewogen, und die Tiegel so in einen Kohlerohr-Kurzschlußofen gebracht, daß sie sich in einer Zone gleicher Temperatur befanden. Die Schmelzen wurden meist bei einer Temperatur von etwa 1650° ausgeführt. Nach Beendigung der festgesetzten Reaktionszeit wurden die Tiegel rasch aus dem Ofen gezogen und sofort in kaltem Wasser abgekühlt, um das Gleichgewicht einzufrieren.
Die Temperaturmessung wurde mit Hilfe eines Pyroptometers in der Weise ausgeführt, daß der Tiegelboden von unten anvisiert wurde. Das Pyroptometer war vorher mit einem Platin-Platinrhodium-Element, welches in einem leeren Tiegel stand, durch definierte Schmelzpunkte geeicht worden. Die kleinen Tiegel laufen unten etwas konisch zu und haben eine ziemlich dicke Wandstärke; deshalb hielten sie längere Schmelzzeiten aus. Es konnten daher Schmelzen bis zu 2 Stunden Schmelzdauer ausgeführt werden. Das war wichtig, denn Krieger hatte zwar gefunden, daß sich das Gleichgewicht genügend schnell einstellte, aber die Sauerstoffwerte sehr schwankten. Das konnte vielleicht daher rühren,

[24]) Sämtliche Tiegel wurden von der Degussa in Frankfurt a. M. bezogen.

daß außerdem noch Oxyd kolloid, also nicht echt gelöst, vorhanden war. Ich führte daher Schmelzen mit der gleichen Mischung der Ausgangsmaterialien bei 1720° und 1670° mit verschieden langer Schmelzdauer (10 Min. bis 2 Stunden) aus. Bei diesen Versuchen wurde im offenen Tiegel gearbeitet.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Das Gleichgewicht $Fe + CoO \rightleftharpoons FeO + Co$ bei 1720° und 1670° im MgO-Tiegelchen.

1	2				3						4
Schmelzdauer	Einwaage in g				Analyse in % Metall			Schlacke			$K \cdot 10^2$
	Fe	FeO	Co	CoO	Fe	Co	O	Fe	Co	Mg	
bei 1720°											
10'	1	4	4	1	15,6	83,5	0,056	46,0	19,0	10,2	7,89
20'	„	„	„	„	15,8	83,7	0,051	45,6	20,6	9,3	8,47
30'	„	„	„	„	16,8	82,5	0,048	47,9	19,4	8,4	8,24
40'	„	„	„	„	15,1	84,2	0,045	45,5	21,2	6,9	7,88
50'	„	„	„	„	13,0	86,2	0,040	43,0	24,2	8,0	8,45
1¼ St.	„	„	„	„	15,3	82,9	0,049	46,2	19,7	9,0	7,87
2 St.	„	„	„	„	15,1	84,2	0,034	45,9	20,0	9,1	7,81
bei 1670°											
10'	2	2,5	3	2,5	19,0	81,4	0,041	51,4	13,2	—	5,99
30'	„	„	„	„	17,9	81,7	0,033	53,1	12,5	—	5,16
1 St.	„	„	„	„	18,6	80,7	0,027	53,0	11,1	—	4,82
1½ St.	„	„	„	„	20,1	79,0	0,021	51,2	12,3	—	6,1

Die Spalten 1 und 2 geben die Schmelzdauer und Einwaage, Spalte 3 die Analysendaten der Schmelzen an. Die K_h-Werte in Spalte 4 ergaben sich dann aus diesen Zahlen nach der Gleichung

$$K_h = \frac{[Fe]\ (CoO)}{[Co]\ (FeO)}.$$

Das Gleichgewicht hatte sich bei den kleinen Mengen bereits nach 10 Minuten eingestellt und blieb bei zunehmender Schmelzzeit ziemlich konstant. Überraschend war jedoch die dauernde Abnahme der Sauerstoffgehalte der Metallphase mit Fortdauer der Schmelze. Das ist sehr merkwürdig, denn wie wir nachher sehen

werden, ist sie nicht bedingt durch kolloides Oxyd, das herausgeht, sondern muß durch die reduzierende Atmosphäre im Ofen bedingt sein. Es sind hier zwei Möglichkeiten vorhanden. Kohlenmonoxyd löst sich in dem Schmelzgut und reagiert etwa nach folgenden Gleichungen

$$2\,C\,O + 3\,Fe \rightleftharpoons Fe_3\,C + CO_2$$
$$FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$$
$$Fe_3C + FeO \rightleftharpoons 4\,Fe + CO$$

wobei entweder direkt oder über das Eisenkarbid das gelöste Metalloxyd in Metall übergeführt wird. Wenn die Nachlieferung von FeO aus der Schlacke langsamer erfolgt, als die obigen Umsetzungen, wird der Sauerstoffgehalt im Metall bis zur Einstellung eines Geschwindigkeitsgleichgewichts geringer. Andererseits kann aber auch das Absinken des [O]-Gehaltes nur vorgetäuscht sein. Es könnte sich nämlich der als Eisenkarbid gelöste Kohlenstoff bei der Sauerstoffbestimmung mit den Oxyden zu CO verbinden und sich somit der Messung entziehen.

Um die reduzierende Atmosphäre im elektrischen Ofen von dem Schmelzgut auszuschalten, wurde dieser innen mit einem Al_2O_3-Rohr verkleidet, und das Tiegelchen ebenfalls auf ein bewegliches Al_2O_3-Rohr gestellt. Das Ergebnis dieser Versuchsausführung ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3.

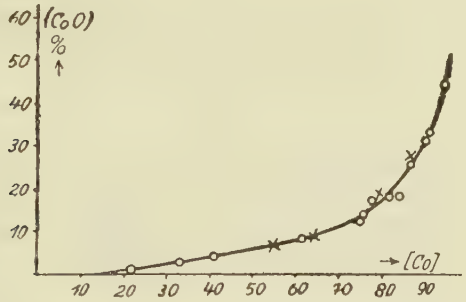
MgO-Tiegelchen bei 1690°.

1	2				3					4
					Analyse in %					
Schmelz-	Einwaage in g				Metall			Schlacke		K . 10^2
dauer	Fe	FeO	Co	CoO	Fe	Co	O	Fe	Co	
10'	3	3	2	2	19,7	79,7	0,035	55,1	11,4	5,10
1 St.	„	„	„	„	19,9	78,0	0,036	56,8	11,2	5,02

Es ist hieraus zu ersehen, daß die Sauerstoffgehalte bei verschieden langer Schmelzdauer praktisch gleich geblieben sind. Das Al_2O_3-Rohr hielt den hohen reduzierenden Temperaturen jedoch nicht lange stand; nach 4 Schmelzen war es derartig brüchig, daß es unbrauchbar wurde. Da die Beschaffung neuer Al_2O_3-Rohre zu teuer war, ging ich anders vor. Um trotzdem die reduzierenden

Gase fernzuhalten, versah ich bei den folgenden Schmelzen die MgO-Tiegelchen mit einem Deckel aus gleichem Material. Diese Deckel wurden mit einer Paste, die aus MgO-Pulver mit wenig Wasser und $MgCl_2$ bestand, auf die Tiegel aufgeklebt. Bei dieser Arbeitsweise waren die Unterschiede der Sauerstoffgehalte bei verschieden langer Schmelzdauer geringfügiger. (Tabelle 4). Teilweise ist gar kein Unterschied vorhanden, teilweise ist einer da, der wahrscheinlich durch Undichtigkeit hervorgerufen wurde. Daher habe ich später nur die Schmelzen mit der kürzeren Schmelzdauer zu den Betrachtungen herangezogen.

Abb. 3



In Spalte 4 der Tabelle 4 sind die Molprozente Co im Metall und in der Schlacke eingetragen, welche dadurch berechnet sind, daß jedesmal Mole Co + Mole Fe = 100 gesetzt wurden. Trägt man, wie aus Abb. 3 ersichtlich, die Molprozente CoO gegen die Molprozente Co im Metall auf, so erhält man eine Hyperbel wie es die Theorie verlangt. Die mit Kreuzen bezeichneten Punkte sind die von Krieger gefundenen Werte bei 1660°. Es besteht also gute Übereinstimmung. Daß die Konstanten keinen Gang zeigen, sieht man aus der Darstellungsweise wie sie Abb. 4 veranschaulicht. Bis dahin sind die Ergebnisse nur eine Bestätigung des früher Gefundenen.

Gehen wir aber zu den Sauerstoffgehalten über, so stimmt die Theorie nicht. Trägt man nämlich wie dies in Abb. 5 geschehen ist, die Sauerstoffgehalte in der Metallphase in Abhängigkeit vom CoO-Gehalt der Schlacke auf, so ergibt sich eine gebogene Kurve.

Für diese Zeichnung sind aus der Tabelle 4 jeweils nur die Werte der kürzeren Schmelzzeit genommen. Der [O]-Gehalt der reinen Metall-Oxydgemische beim Eisen wurde zu 0,057% gefunden und ist als erster Wert in die Kurve eingezeichnet. Bei kleinen CoO-Gehalten der Schlacke fällt die Kurve ab und erreicht bei etwa

Abb. 4

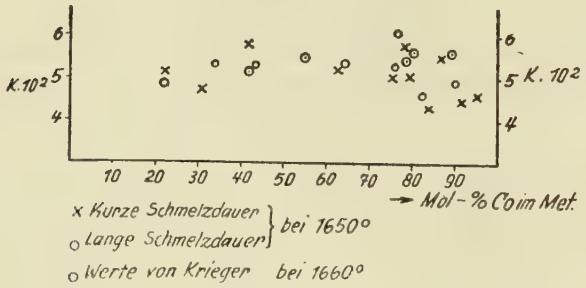


Tabelle 4.

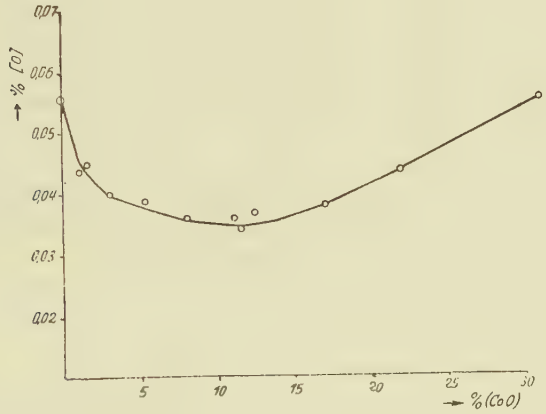
System Fe — Co. Temperatur 1650°. MgO-Tiegelchen m. Deckel versehen.

1	2				3					4		5
	Einwaage in g				Analyse in % Metall			Schlacke		Mol % Co in		K . 10²
	Fe	FeO	Co	CoO	Fe	Co	O	Fe	Co	Met.	Schl.	
20'	1	2	4	3	5,0	93,2	0,055	36,7	31,2	94,6	44,6	4,56
10'	2	1	2	5	7,8	92,6	0,043	41,7	22,0	91,8	33,3	4,45
45'	„	„	„	„	9,1	91,3	0,035	43,6	21,5	90,7	32,1	4,92
15'	4	—	1	5	12,3	87,0	0,038	43,2	16,8	86,9	26,9	5,51
10'	3	4	3	—	15,2	84,0	0,037	52,7	12,4	84,0	18,2	4,26
60'	„	„	„	—	16,7	83,9	0,034	51,6	11,9	82,8	18,2	4,59
10'	1	5	4	—	21,2	78,0	0,034	53,0	11,6	77,8	17,1	5,76
60'	„	„	„	—	22,1	76,9	0,029	52,7	11,2	76,7	17,0	6,10
10'	3	3	2	2	19,7	79,7	0,036	55,1	11,4	79,5	16,4	5,09
10'	5	—	—	5	24,1	75,9	0,036	54,0	8,3	75,0	12,7	5,01
30'	5	—	—	5	23,0	76,1	0,040	52,3	9,15	76,1	14,4	5,29
10'	2	5	3	—	35,9	63,6	0,039	57,1	5,3	62,7	8,1	5,24
45'	„	„	„	—	34,1	64,8	0,044	58,2	5,9	64,9	8,8	5,34
10'	3	5	2	—	56,5	43,1	0,040	66,8	3,0	41,9	4,1	5,8
30'	„	„	„	—	55,9	43,8	0,040	67,1	3,1	43,4	4,2	5,28
10'	5	3	2	—	64,9	34,8	0,045	60,1	1,5	31,1	2,28	4,65
30'	„	„	„	—	64,3	33,9	0,043	61,0	1,7	33,8	2,5	5,28
10'	4	5	1	—	76,1	23,1	0,044	64,0	1,0	22,2	1,4	5,14
25'	„	„	„	—	77,0	22,6	0,039	63,1	0,9	22,1	1,3	4,86

10% CoO ein Minimum. Dann steigt sie wieder zu einem O-Gehalt von 0,055% an bei einem CoO-Gehalt von 31,2% in der Schlacke.

Schmelzen aus 4 g Co und 4 g CoO schmolzen erst oberhalb 1750° zusammen, jedoch liefen dreimal die Tiegel durch.

Abb. 5



Die Sauerstoffgehalte bei SiO_2-Zusatz.

Um den Einfluß des SiO_2 auf den Sauerstoffgehalt zu studieren, wurden zu Mischungen von 2 g Fe, 3 g FeO und 3 g Co steigende Mengen von SiO_2 zugegeben. Diese Versuchsreihe wurde in Al_2O_3-Tiegelchen mit Deckel ausgeführt, da die MgO-Tiegelchen dem Angriff der kieselsauren Schlacken nicht gewachsen waren. Die Schmelzen wurden bei einer Temperatur von etwa 1650° gemacht. Bei ungefähr 37% SiO_2-Gehalt ist die Schlacke gesättigt. Überschüssige Kieselsäure findet sich dann nach dem Versuch unverschmolzen vor. Die K^h-Werte wurden ohne Rücksicht darauf, ob die Oxyde frei oder an SiO_2 gebunden vorliegen, berechnet. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, fällt die Konstante mit wachsendem SiO_2-Gehalt in der Schlacke. Der Grund zum Absinken der Konstanten, wird darin zu suchen sein, daß die Dissoziation der gebildeten Fe- und Co-Silikate verschieden groß ist. Fe SiO_3 ist

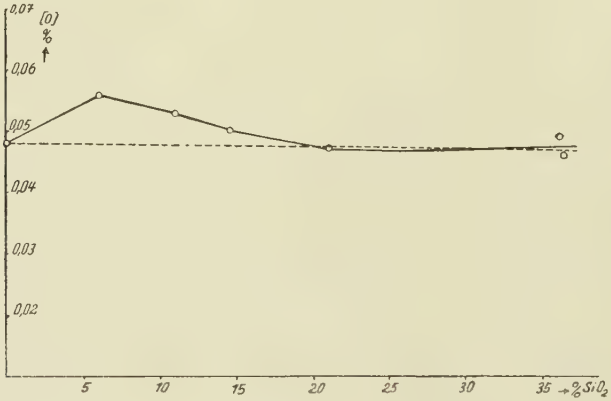
Tabelle 5.

Einwaage: 2 g Fe, 3 g FeO, 3 g Co.
SiO_2 Zusatz: 1) 0·0 g 2) 0,5 g, 3) 1 g, 4) 1,5 g, 5) 2 g, 6) 3 g, 7) 4 g.
Dauer: 15 Minuten. Temperatur: 1650°.

	Analyse in %						
	Metall		Schlacke				K 10^2
	Fe	Co	O	Fe	Co	SiO_2	
1	31,0	70,6	0,048	55,2	7,0	—	5,5
2	30,0	69,5	0,056	54,0	6,2	6,9	4,94
3	29,2	70,1	0,053	55,8	6,4	11,1	4,85
4	27,8	71,7	0,050	51,8	6,2	14,6	4,7
5	26,1	72,8	0,047	46,5	6,0	21,2	4,7
6	26,8	72,8	0,046	37,3	4,3	36,7	4,31
7	25,9	73,2	0,049	36,4	4,3	36,5	4,2

wahrscheinlich weniger dissoziiert als Co SiO_3. Ein Absinken der Konstanten wurde auch von Krieger festgestellt, dessen K_h -Werte mit den von mir gefundenen gut übereinstimmen.

Abb. 6



In Abb. 6 ist nun der Sauerstoffgehalt des Metalls in Abhängigkeit vom SiO_2-Gehalt der Schlacke aufgetragen. Da es durchaus möglich ist, daß das Tiegelmaterial einen gewissen Einfluß auf die [O]-Werte hat, habe ich als Anfangspunkt der Kurve 6 keinen [O]-Wert aus früher bestimmten Schmelzen in MgO-Tiegelchen verwandt, sondern die gleiche Schmelze ohne SiO_2-Zusatz in einem

Al_2O_3-Röhrentiegel durchgeführt. (Schmelze 1). Der Sauerstoffgehalt ergab sich zu 0,048%. Von hier an steigt die Kurve leicht an, hat bei 7% SiO_2 ein Maximum und fällt dann bis zu einem SiO_2-Gehalt von 37% wieder etwa auf den Ausgangswert. Wenn man bedenkt, daß ein Unterschied von 0,048% bis zu 0,056% Sauerstoff außerordentlich wenig ist, so möchte es scheinen, daß der steigende SiO_2-Gehalt fast keinen Einfluß auf die [O]-Werte ausübt. Man könnte wohl ebenso gut eine Gerade durch die gefundenen Punkte legen (in der Figur gestrichelt). Da der [O]-Gehalt hauptsächlich vom CoO-Gehalt der Schlacke bestimmt zu sein scheint, so dürfte das zuletzt Angeführte verständlich sein, denn der CoO-Gehalt der Schlacke bewegt sich etwa in der gleichen Größe von 7 bis 4,3% CoO, wo im kieselsäurefreien System nur sehr geringe Änderung des [O]-Gehaltes vorhanden ist. (Siehe Figur 5).

Sauerstoffgehalt bei gleichbleibendem SiO_2-Zusatz.

Zur Feststellung des Verhaltens der [O]-Werte bei verschiedenen Mischungsverhältnissen der Ausgangsstoffe aber einem gleichbleibendem Gehalt an SiO_2, führte ich eine Versuchsreihe durch, welche in Tabelle 6 wiedergegeben ist. Diesmal arbeitete ich nur mit Al_2O_3-Röhrentiegeln aus folgenden Gründen: Die Al_2O_3-Röhrentiegel sind bei höheren Temperaturen gebrannt, als die kleinen Al_2O_3- und MgO-Tiegelchen, besitzen daher einen dichteren Scherben und halten, obwohl sie dünnwandiger als die kleinen Tiegelchen sind, dem Angriff der Schlacke besser stand. Da die Röhrentiegel so lang sind, daß sie aus dem Tammann-Ofen herausragen und der Scherben nicht porös ist, so war damit auch der Einfluß der reduzierenden Gase auf das Schmelzgut ausgeschaltet. Außerdem ist diese Form der Tiegel für kleine Schmelzen, wie ich sie aufführte, im elektrischen Ofen am besten zu handhaben. Um nochmals zu überprüfen, wie weit der Einfluß auf den [O]-Gehalt von Röhrentiegel oder von Tiegelchen mit Deckel abhängt, habe ich dasselbe Gemisch wie bei Versuch 4 in Tabelle 5 im Al_2O_3-Tiegelchen mit Deckel geschmolzen. Für den

Sauerstoffgehalt ergab sich 0,047%, also praktisch der gleiche Gehalt.

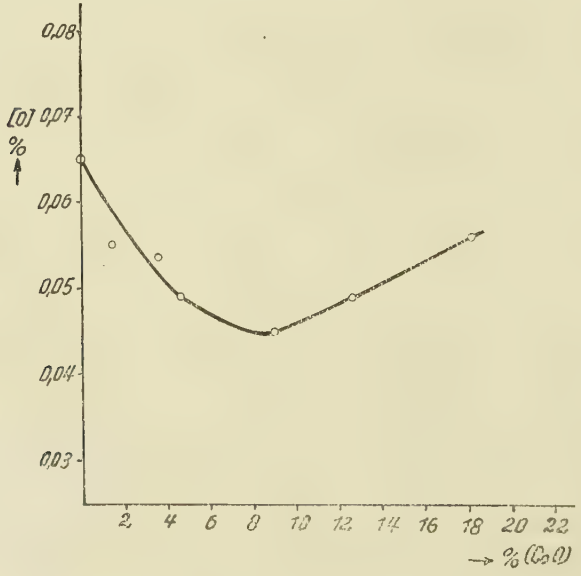
Tabelle 6.

Al_2O_3-Röhrentiegel. Temp. 1650°. Dauer: 15 Min.
Gleicher SiO_2-Zusatz von 2 g.

	Einwaage				Analyse in % Metall			Schlacke			K 10^2
	Fe	FeO	Co	CoO	Fe	Co	O	Fe	Co	SiO_2	
1	5	2	—	1	64,5	35,8	0,055	59,7	1,45	17,4	4,4
2	2	4	2	—	35,5	64,0	0,094	50,1	4,7	19,2	4,5
3	3	3	2	—	43,2	56,2	0,053	53,2	3,45	17,8	5,4
4	1	1	3	3	18,1	81,0	0,045	41,9	9,1	20,0	4,91
5	—	3	2	2	15,4	84,3	0,049	45,3	12,7	16,8	5,1
6	6	1	6	—	10,9	89,0	0,056	43,2	18,2	16,3	5,16
7	4	4	—	—	—	—	0,065	—	—	—	—

Bei Versuch 3 wurde das Tiegelmaterial in der Schlacke zu 9,6% gefunden.

Abb. 7



In Abb. 7 sind nun wieder die Sauerstoffgehalte gegen die CoO-Gehalte der Schlacke aufgezeichnet. Diese Kurve hat bei etwa 10% CoO ein Minimum. Sie zeigt große Ähnlichkeit mit derjenigen, ohne Kieselsäurezusatz und liegt im ganzen ein wenig höher. Dies scheint lediglich auf der Verwendung von anderem Tiegelmaterial und Tiegelformen zu beruhen, sodaß die Kieselsäure als Verdünnungsmittel angesehen werden kann.

Reaktion Fe + (NiO) ⇌ (FeO) + Ni bei 1650°.

Bei den Reaktionen zwischen den flüssigen Metallen von Eisen oder Nickel mit ihren Oxyden handelt es sich ebenso wie bei dem vorher besprochenen System um die doppelte Umsetzung Fe + (NiO) ⇌ (FeO) + Ni. Wendet man auf das Gleichgewicht dieser doppelten Umsetzung das Massenwirkungsgesetz in der Form

$$\frac{[Fe]\ (NiO)}{[Ni]\ (FeO)} = K_h$$

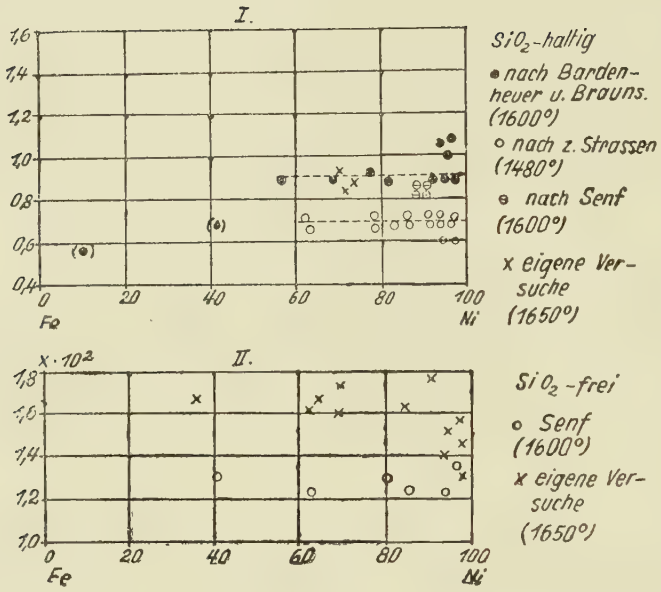
an und setzt die Prozentgehalte, wie sie die chemische Analyse ergibt, ein, so kann man die Versuchsergebnisse in einem kurzen mathematischen Ausdruck zusammenfassen. Im kieselsäurehaltigen System fand ich bei 1650° einen Mittelwert (Tabelle 9)

$$\frac{[Fe]\ (NiO)}{[Ni]\ (FeO)} = 0{,}94 \cdot 10^{-2}.$$

Dieser Mittelwert ist ein klein wenig größer als der von P. Bardenheuer und Brauns bei 1600° gefundene von $K_h = 8{,}9 \cdot 10^{-3}$ und ebenso als der von W. Jander und Senf bei 1600° ermittelte K^h-Wert von $0{,}86 \cdot 10^{-2}$, was durch die Temperaturerhöhung bedingt ist. Im kieselsäurefreien System ist die Konstante größer. Sie beträgt bei 1650° $1{,}57 \cdot 10^{-2}$, während Jander und Senf $1{,}28 \cdot 10^{-2}$ bei 1600° gefunden hatten.

Um zu zeigen, daß die Konstante praktisch keinen Gang besitzt, sind in Abb. 8 die von den einzelnen Autoren und mir ermittelten K^h-Werte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Metallphase aufgetragen, und zwar unter 1 für die kieselsäurehaltigen und unter 2 für die kieselsäurefreien K_h-Werte. Unter 1 sind auch noch die Befunde von zur Straßen aufgenommen, dessen Werte deshalb tiefer liegen, weil er bei 1480° gearbeitet hat.

Abb. 8



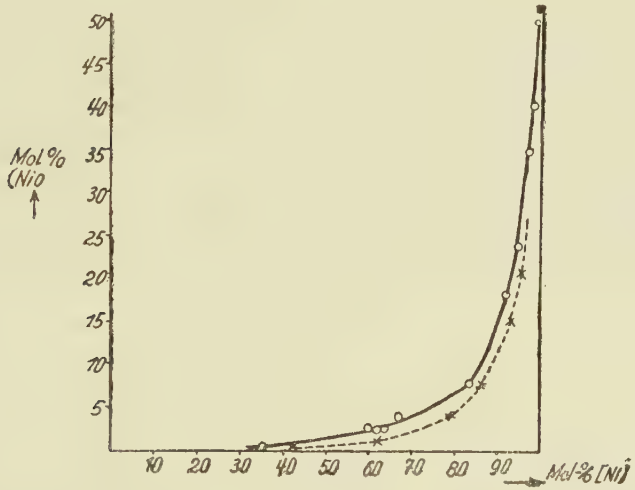
Abhängigkeit des [O]-Gehaltes im SiO_2-freien System Fe-Ni.

Im System Fe-Ni bei Gegenwart von SiO_2 liegen bereits Untersuchungen von Bardenheuer und Brauns[25]) vor. Sie arbeiteten im Sandtiegel und fanden, daß sich der [O]-Gehalt nicht proportional der Gewichtsprozente NiO in der Schlacke verhält, sondern daß bei einem Prozentgehalt von 2,5% NiO ein Minimum auftritt (Abb. 1). Aus den bereits erwähnten Gründen arbeitete ich wieder mit Al_2O_3-Röhrentiegeln bei einer Temperatur von 1650° und einer Schmelzdauer von 15 Minuten. Wie aus Tabelle 7 ersichtlich, befindet sich das Nickel vorwiegend in der Metallphase. Enthält z. B. die Schlacke nur 0,7% NiO, so sind schon etwa 36% Ni in der Metallphase und bei einem NiO-Gehalt von 26% besteht die Metallphase bereits fast aus reinem Nickel.

[25]) Mitt. d. K.-W. I. für Eisenforschung Band 17 (1935) Lief. 9.

Trägt man, wie in Abb. 9 geschehen ist, die Molprozente NiO in der Schlacke gegen die Molprozente Ni im Metall auf, so erhält man eine Hyperbel. Die gestrichelte Kurve stellt die von Senf gefundenen Werte bei 1600° dar. Sie liegt etwas tiefer, weil Senf bei einer um 50° tieferen Temperatur gearbeitet hat.

Abb. 9



Die Eisen-Nickel-Schmelzen lösen aus der Eisenoxydul-Nickeloxydulschlacke mehr Oxydmengen auf, als z. B. die Eisen-Kobalt-Schmelzen aus Eisen-Oxydul-Kobaltoxydul-Schlacke. Dies zeigt die Höhe der Sauerstoffwerte in Abb. 10. Die Löslickeit des Nickeloxyduls im flüssigen Nickel ist viel größer als die des Eisenoxyduls in flüssigem Eisen. So fand ich, daß reines Nickel unter NiO geschmolzen, bei 1650° 0,24% Sauerstoff oder 1,13% NiO aufzunehmen vermag. Bardenheuer und Brauns[26]) stellten dagegen fest, daß die reinen Nickelschmelzen unter Nickelsilikaten geschmolzen 0,8% Sauerstoff oder 3,7% NiO bei 1600° lösen. Dieser Unterschied ist sehr groß. Er kann, wie wir nachher sehen, nicht davon abhängen, daß bei Bardenheuer in der Schlacke

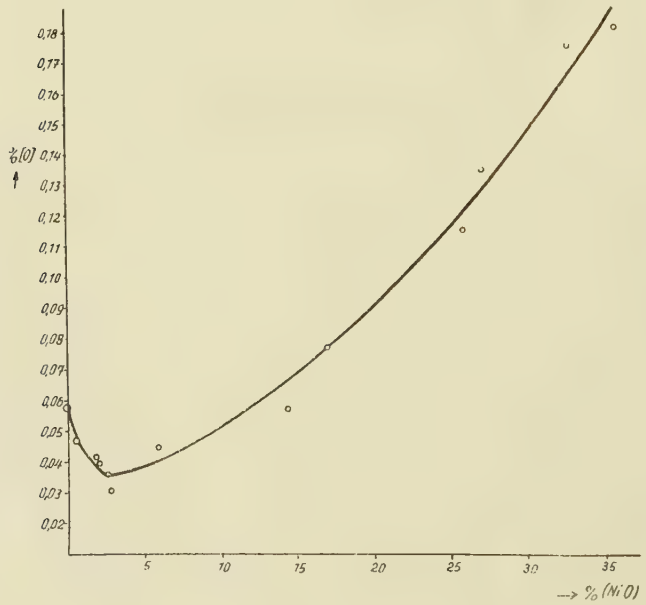
[26]) Mitt. d. K. W. I. f. Eisenforschung Band 17 (1935) Lief. 9.

Tabelle 7.

Tiegelmaterial: Al_2O_3-Röhrentiegel. Temp.: 1650°.
Schmelzdauer: 15 Minuten.

Einwaage in g				Analyse in % Metall		Schlacke				Mol. % Ni in		K . 10^2
Fe	Ni	FeO	NiO	Fe	Ni	O	Fe	Ni	Al_2O_3	Met.	Schl.	
1	4	—	5	1,2	98,5	0,182	33,4	36,0	—	98,8	50,8	1,31
—	6	2	2	1,7	98,0	0,175	39,4	33,8	—	98,2	41,0	1,49
2	4	—	4	2,4	96,7	0,140	46,1	27,2	—	97,6	35,9	1,46
2	—	—	8	2,7	97,5	T,117	45,4	26,1	9,2	97,2	35,2	1,59
3	—	—	7	4,0	94,9	0,077	51,0	17,1	—	95,8	24,2	1,42
4	—	—	6	6,9	92,2	0,058	59,7	14,3	—	92,8	18,5	1,74
4,3	—	—	5,7	15,0	84,1	0,045	62,3	5,7	—	84,0	7,8	1,63
5	—	—	5	31,0	68,4	0,031	69,1	2,44	6,3	67,7	4,1	1,60
3	—	3	4	32,3	66,8	0,037	68,1	2,46	—	66,4	4,1	1,75
6	—	—	4	34,8	63,1	0,040	69,0	2,01	—	63,3	2,6	1,61
7	—	—	3	37,0	63,8	0,042	68,0	1,95	—	61,6	2,6	1,67
5	—	3	2	62,5	36,3	0,048	71,5	0,70	—	35,6	0,85	1,68

Abb. 10

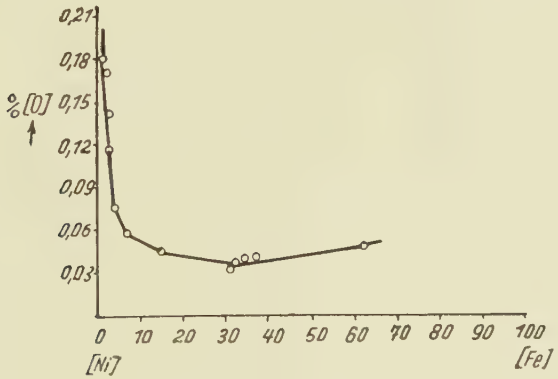


Kieselsäure vorhanden ist. In der Literatur konnte ich keine weiteren Angaben über die Löslichkeit von Nickeloxydul in Nickelmetall finden, mit Ausnahme in einer amerikanischen Zeitschrift[27]), in welcher das Eutektikum Ni-NiO bei 16,1% NiO angegeben wurde. Leider war bei dieser Literaturstelle kein Schaubild, sodaß daraus nicht zu entnehmen war, ob sich noch mehr NiO *zu* lösen vermag. Der Wert von 1,1% NiO würde sonst mit dem von mir gefundenen von 1,13% sehr gut übereinstimmen.

Was den Verlauf der Löslichkeitskurve in Abhängigkeit von der Zusammensetzung anbetrifft, so ist auch hier wieder ein Minimum vorhanden und zwar liegt es bei etwa 2,5% NiO in der Schlacke (Abb. 10). Dann steigt die Kurve ziemlich stark an.

Auch bei anderer Darstellungsweise, z. B. beim Auftragen des Sauerstoffgehaltes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Metallphase, erhält man eine entsprechende Kurve wie es Abb. 11 zeigt.

Abb. 11



Steigender SiO_2-Gehalt.

Um zu erfahren, wie sich bei steigendem SiO_2-Gehalt der Sauerstoffgehalt ändert, schmolz ich Mischungen aus 5 g Fe und 5 g NiO mit steigenden Mengen SiO_2 zusammen. Die Ergebnisse sind

---

27) Circular of the Bureau of Standards No. 100 γ Nickel and its Alloys 2nd Edition (1924) Washington.

in Tabelle 8 zusammengestellt, die ebenso wie die früheren Tabellen angeordnet ist. Man sieht zunächst aus ihr ein deutliches Fallen der Konstanten K^h. Zu demselben Ergebnis war auch Senf gekommen. Der Sättigungsgehalt der Schlacke an Kieselsäure liegt bei etwa 35%.

Die Sauerstoffgehalte im kieselsäurehaltigen System sind in Abb. 12 in Abhängigkeit vom SiO_2-Gehalt der Schlacke aufgetragen. Aus dem gradlinigen Verlauf der Kurve scheint wiederum hervorzugehen, daß der Kieselsäuregehalt wenig Einfluß auf die [O]-Werte hat.

Tabelle 8.

Abhängigkeit des O-Gehaltes mit steigendem SiO_2-Zusatz.

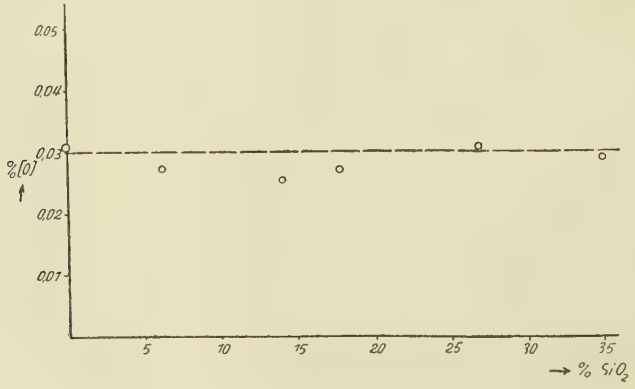
Einwaage: 5g Fe, 5 g NiO, Temp. 1650°.

SiO_2-Zusatz: 1) 0 g, 2) 0,5 g, 3) 1 g, 4) 2 g, 5) 3 g, 6) 4 g.

Al_2O_3-Röhrentiegel Dauer: 15 Minuten.

	Analyse in %							
	Metall			Schlacke				$K \cdot 10^2$
	Fe	Ni	O	Fe	Ni	SiO_2	Tieg. Mat.	
1	31,0	68,4	0,031	69,1	2,44	—	6,3	1,6
2	28,9	70,2	0,027	60,3	1,89	6,3	—	1,29
3	30,2	68,9	0,025	56,0	1,4	14,2	—	1,1
4	29,1	70,0	0,027	52,9	1,2	19,8	9,6	0,94
5	28,3	72,1	0,031	49,2	1,07	27,1	8,1	0,86
6	27,0	72,9	0,029	42,5	1,02	35,0	8,5	0,89
							Mittelwert:	0,94

Abb. 12



In beiden Untersuchungen sowohl im System Fe-Co wie im System Fe-Ni fand ich stets den Sauerstoffgehalt in der Metallphase niedriger als er bei Untersuchungen von Körber und seinen Mitarbeitern gefunden wurde. Diese Unterschiede könnten von der verschiedenen Arbeitsweise herrühren. Körber und Mitarbeiter gießen nach dem Erhitzen ihrer Schmelzen in Kupferkokillen aus, wodurch evtl. eine geringe Vermischung der beiden Phasen eintreten könnte. Ich dagegen arbeitete in kleinen Tiegelchen, die nach Beendigung der Schmelzen sofort abgeschreckt wurden, was vielleicht eine weitere Entmischung der beiden Phasen zur Folge haben könnte. Die Unterschiede könnten jedoch auch auf die verschiedenen Arbeitsmethoden der Sauerstoffbestimmungen zurückzuführen sein. Körber und Mitarbeiter bestimmen den Sauerstoff nach dem Heißextraktionsverfahren. Bei diesem wird nicht nur der an Fe, Ni, Co gebundene Sauerstoff ermittelt, sondern auch derjenige, welcher an Si, Mg und Al gebunden ist. Wie man aber allgemein weiß, sind die in Metall gelösten Mengen von SiO_2, MgO und Al_2O_3 so minimal, daß sie nicht für den Unterschied verantwortlich gemacht werden können. Es muß aber noch berücksichtigt werden, daß nach dem Herauspräparieren der Metalle und dem Fertigmachen zur Analyse die Oberfläche des Metalles sich mit einer Oxydhaut bedeckt. Es geht aus der Literatur nicht hervor, ob diese vor der eigentlichen Bestimmung entfernt wird. Bei dem von mir angeführten Reduktionsverfahren ist es stets geschehen. Um nun zu erfahren, ob hierauf die Unterschiede beruhen könnten, habe ich zwei Nickelschmelzen hergestellt, von denen die eine unter reinem NiO, die andere unter Ni-Silikat bei 1650° geschmolzen war. Ich fand

ohne vorhergehende	Oberflächenreduktion		0,29 bezw. 0,243
mit	„	„	0,24 bezw. 0,20

Prozent Sauerstoff, d. h. also für den Oberflächensauerstoff 0,05% beziehungsweise 0,04%. Das sind Werte, die in den Rahmen der Unterschiede zwischen den Körber'schen und meinen Werten hineinpassen, und es ist daher durchaus möglich, daß hierdurch

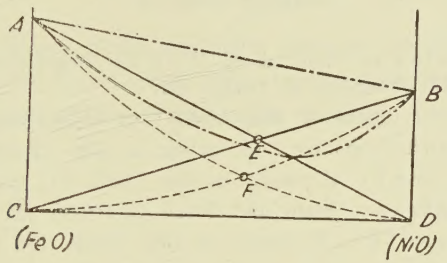
die Sauerstoffwerte des K. W. I. für Esenforschung zu hoch ausfallen. Daß die Gesetzmäßigkeiten, die von Bardenheuer gefunden wurden, trotzdem den meinen gleich sind, beruht darauf, daß bei gleichartiger Arbeitsweise der Stauerstoffgehalt der Oberfläche gleichbleibt und die einzelnen Kurven dadurch nur parallel nach oben verschoben werden.

Ergebnisse.

Neben einer Reihe von Bestätigungen an und für sich bekannter Tatsachen bei den Metall-Schlacken-Gleichgewichten konnte im Wesentlichen nachgewiesen werden, daß der Nernst'sche Verteilungssatz nicht in seiner einfachen Form angewendet werden kann, da der Sauerstoffgehalt der Metallphase in Abhängigkeit von der Konzentration in den Systemen Fe + CoO, Fe + Co-Silikat, Fe + NiO und Fe + Ni-Silikat bei konstanter Temperatur stets ein Minimum durchläuft. Man könnte nun daran denken, diese Tatsache theoretisch auszuwerten. Dazu ist aber das Material noch viel zu gering. Man muß an anderen Systemen die gleichen Untersuchungen durchführen und ebenso auch die Temperaturabhängigkeit genau studieren. Auf eins kann aber hier schon hingewiesen werden. In der Einleitung habe ich angeführt, daß sich K_h zusamensetzt aus $K_{Metall} \cdot \frac{L\ FeO}{L\ NiO}$. Da K_h in erster Annäherung stets konstant gefunden wurde, und das Massenwirkungsgesetz für homogene Phasen stets gültig ist, sodaß also K_{Metall} auch konstant sein muß, $\frac{L\ FeO}{L\ NiO}$ ebenballs konstant sein, obwohl die einzelnen Verteilungskoeffizienten sich mit der Konzentration verändern. Diese Verhältnisse sind nur erklärlich, wenn die Art der Löslichkeitsänderung beim FeO, CoO und NiO in gleicher Weise verläuft. Man kann sich dies am besten an einem Schaubild klarmachen. (Siehe Abb. 13). Trägt man die Löslichkeit der Oxyde im Metall in Abhängigkeit von der Konzentration der Schlackenphase auf, so müsste bei der Gültigkeit des Nernst'schen Verteilungssatzes der Gesamtsauerstoffgehalt auf der Linie AB und der der Einzeloxyde auf der Linie AD bezw. BC sich geradlinig verändern. Da die Löslichkeit des Gesamtsauerstoff-

gehaltes auf der Kurve AEB verläuft. muß die der Einzeloxyde nach BFC bezw. AFD gehen, wobei das Verhältnis der Löslichkeit der Einzeloxyde dem im Idealfall gleich ist. So muß z. B. der Schnittpunkt von AD und CB bei der gleichen Konzentration liegen, wie derjenige von BFC und ABF. Man könnte damit also die Einzeloxyde berechnen. Da aber hierfür keine Kontrolle vorhanden ist, hat eine solche Berechnung noch keine große Bedeutung, und ich habe daher davon abgesehen eine solche durchzuführen.

Abb. 13



Zusammenfassung.

Es wurden die beiden Gleichgewichte

$$Fe + CoO \rightleftharpoons FeO + Co$$
$$Fe + NiO \rightleftharpoons FeO + Ni$$

auf die Abhängigkeit ihrer Lage von der Konzentration und dem Sauerstoffgehalt in der Metallphase untersucht. Die Verteilung von Eisen und Kobalt sowie von Eisen und Nickel zwischen der Metallschmelze und der Schlacke läßt durch das ideale Massenwirkungsgesetz beschreiben. Es ist dies eine Bestätigung der Arbeiten von Senf und Krieger, deren K_h-Werte mit den meinigen gut übereinstimmen.

Besondere Beachtung wurde den Löslichkeitsbeziehungen zwischen Schlacke und Metall geschenkt. Es konnte dabei in beiden Systemen festgestellt werden, daß die Kurven, statt nach der

Theorie als Gerade zu verlaufen, bei niederen Oxydgehalten an CoO bezw. NiO ein Minimum haben und zwar sowohl im kieselsäurefreien wie im kieselsäurehaltigen. Andererseits wird der Sauerstoffgehalt eines gleichbleibenden Gemisches von Ausgangsstoffen durch steigenden SiO_2-Zusatz wenig beeinflußt. Es ergab sich ferner, daß die Oxydgehalte im System Fe-Ni- bei nickelreichen Schmelzen durch die größere Löslichkeit von Nickeloxydul hervorgerufen werden.

Benutzte Schriften.

Körber und Oelsen: Mitt. d. K. W. I. für Eisenforschung 14 (1932) 119. Z. Elektrochem. 38 (1932) 557.

zur Straßen: Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930) 209, 200 (1931) 46.

Krings und Schackmann: Z. anorg. u. allg. Chem. 202 (1931) 99.

W. Jander und Senf: Z. anorg. u. allg. Chem. 217 (1934) 48.

Körber und Oelsen: Stahl und Eisen 52 (1932) 133.

Lorenz und Schulz: Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928) 320.

W. Jander und Krieger: Z. anorg. u. allg. Chem. 232 (1937) 39.

P. Bardenheuer und Brauns: Mitt. K. W. I. für Eisenforschung 17 (1935) Lief. 9.

Körber und Oelsen: Mitt. d. K. W. I. für Eisenforschung Band 18 Lief. 8.

R. Scherer und P. Oberhoffer: Stahl und Eisen 45 (1925) 1555.

Circular of the Bureau of Standards No 100, Nickel and its Alloys 2nd Edition (1924) Washington.

G. Charlot Bull: soc. chim. France (5) 4 (1937).

Schenk: Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse (Berlin J. Springer 1934).

R. Lorenz: das Gesetz der chem. Massenwirkung. Leipzig 1927.

E. Lorenz und Schmidt: Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930) 129.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M. auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. J a n d e r in der Zeit von April 1937 bis Januar 1939 ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer für seine vielseitigen Ratschläge und Anregungen und für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 30. Juli 1911 wurde ich, Paul Pickhart, als Sohn des Reichsbahn-Assistenten Peter Pickhart in Frankfurt a. M. geboren. Ich besuchte die Volta-Mittelschule und die Ziehen-Oberrealschule zu Frankfurt a. M., die ich Ostern 1931 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Anschließend daran ließ ich mich als ordentlicher Studierender der Chemie an der Universität Frankfurt a. M. immatrikulieren. Mein erstes Verbandsexamen legte ich im Febr. 1935 ab, das zweite bestand ich im April 1937. Danach führte ich in der Zeit von April 1937 bis Januar 1939 meine Doktorarbeit bei Herrn Professor Dr. W. Jander aus.

Meine akademische Lehrer waren die Herren: Bonhoeffer, Borsche, v. Braun, G. Hahn, W. Jander, Meißner, Magnus, Nacken, Schwarz, Schuhmacher und Wachsmuth.
Ihnen allen sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt.